

# PRODUCTION OF WATER-BASED MANICURE

Patent number: JP2000119141  
Publication date: 2000-04-25  
Inventor: SEKINE MASAHIRO; TAMAZAWA MITSUO; SUNAMORI TAKASHI  
Applicant: TAISEI KAKO KK  
Classification:  
- international: A61K7/043  
- european:  
Application number: JP19980293946 19981015  
Priority number(s):

[View INPADOC patent family](#)

Also Published : [EP0993821 \(A1\)](#)[US6177065 \(B1\)](#)

## Abstract of JP2000119141

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a water-based manicure that has excellent stability to human body because it contains no organic solvent, excellent storage stability for a long period of time, and has beautiful color gloss and gives the coated layer having high strength and adhesion.

**SOLUTION:** A pigment that has an average particle size of  $\leq 3 \mu\text{m}$  and a pigment concentration of  $\leq 60\%$  and water are used as essential components. Then, they are mixed with a water-based treatment mixture that is previously treated with an ion-exchanging substance and with a polyester polymer that has a weight-average molecular weight of 2,000-20,000, a softening point of  $\leq 120 \text{ deg.C}$  and a phenyl group-containing chemical structure and they are molten and kneaded with heat under stirring and the volatile components included are removed under reduced conditions, until the pigment is dispersed in the polyester in an average particle size of the pigment itself thereby giving the objective water-based manicure substantially free from the organic solvents and coating membrane-forming agents.

## Claims of correspondent: EP0993821

1. A process for producing an aqueous nail enamel composition which process comprises:

- i) kneading and heating an aqueous mixture comprising water and a pigment with an average particle size of  $3 \mu\text{m}$  or less, where the concentration of the pigment is 60% or less and the pigment has previously been contacted with a substance possessing an ion exchange function, with a polyester polymer comprising a phenyl group and having a weight-average molecular weight of from 2000 to 20000 and a softening point of  $120 \text{ DEG C}$  or less when the polymer is molten, and simultaneously removing the volatile matter under reduced pressure;
- ii) dissolving the resulting mixture in an organic solvent at a concentration of the mixture of 50% by weight or less;
- iii) mixing the resulting solution with an organic solvent solution which comprises 80% or less of a resin comprising 1-5 meq/g of a functional group capable of being dissociated to form a cation or an anion;
- iv) neutralizing the resulting mixture and contacting the mixture with a substance possessing an ion exchange function to remove ionic impurities before or after carrying out phase

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-119141

(P2000-119141A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000. 4. 25)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

A 6 1 K 7/043

A 6 1 K 7/043

4 C 0 8 3

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平10-293946

(22) 出願日 平成10年10月15日 (1998. 10. 15)

(71) 出願人 592161213

大成化工株式会社

東京都葛飾区西新小岩3丁目5番1号

(72) 発明者 関根 政弘

千葉県八千代市勝田台南2丁目28番1号  
B203号

(72) 発明者 玉沢 光夫

千葉県松戸市小山523の8番地 サングリ  
ーン松戸 B棟307

(72) 発明者 砂盛 敬

千葉県船橋市古和釜町788の64番地

(74) 代理人 100066692

弁理士 浅村 皓 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性美爪料の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 有機溶剤を含まず人体への安全性に優れ、しかも長期の保存安定性に優れ、美しい色彩光沢と塗布膜強度密着性を有する水性の美爪料を提供する。

【解決手段】 顔料の平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下で、かつ該顔料の濃度が60%以下である該顔料と水を必須成分とし、あらかじめイオン交換能を有する物質で接触処理された被処理水性混合物と、重量平均分子量が2000～20000であり、軟化点温度が $120^{\circ}\text{C}$ 以下であるフェニル基含有の化学構造を有するポリエステル高分子とを該高分子の熔融状態の下で加熱混練しながら、減圧下で含有する揮発分を除去し、最終的に該顔料が該ポリエステル高分子中に該顔料が有している平均粒径で分散されている顔料とポリエステル高分子の混合物からなり、有機溶剤、膜形成助剤を実質的に含有しない水性美爪料を製造することを特徴とする水性美爪料の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 顔料の平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下で、かつ該顔料の濃度が60%以下である該顔料と水を必須成分とし、あらかじめイオン交換能を有する物質で接触処理された被処理水性混合物と、重量平均分子量が2000～20000であり、且つ軟化点温度が $120^{\circ}\text{C}$ 以下であるフェニル基含有の化学構造を有するポリエステル高分子とを該高分子の熔融状態の下で加熱混練しながら、減圧下で含有する揮発分を除去し、最終的に該顔料が該ポリエステル高分子中に本来該顔料が有している平均粒径で分散されている顔料とポリエステル高分子の混合物(A)成分を50重量%以下の濃度になるように有機溶剤に溶解したのち、カチオンもしくはアニオンに解離可能な官能基の含有量が $1\sim 5\text{meq/g}$ である樹脂の80%以下の濃度の有機溶剤溶液(B)成分とを混合後、中和し、水を加えて希釈相転換する前及び／又は後に、これをイオン交換能を有する物質と接触させることによってイオン性不純物を除去した後、さらに有機溶剤を蒸留除去し、これを再度イオン交換能を有する物質と接触させることにより、水単独に溶解した着色高分子組成物を必須成分とし、イオン性不純物が抑制され、かつ、有機溶剤、膜形成助剤を実質的に含有しない水性美爪料を製造することを特徴とする水性美爪料の製造方法。

【請求項2】 官能基の含有量が $1\sim 5\text{meq/g}$ である樹脂がスチレン基を含むアクリル樹脂である請求項1記載の水系美爪料の製造方法。

【請求項3】 請求項1の製造方法によって製造された水性美爪料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機溶剤を含まず人体への安全性に優れ、しかも長期の保存安定性に優れ、美しい色彩光沢と塗布膜強度、密着性を有する水性の美爪料の分野に属する。

【0002】

【従来の技術】従来の美爪料は有機溶剤系の塗料と類似の構成になっており、例えば、ニトロセルロース、アルキッド樹脂等の樹脂と、顔料、可塑剤、有機溶剤で構成されているのが通常であった。即ち、着色剤である顔料が樹脂にくるまれ有機溶剤中に懸濁しており、何らかの手段で塗布されて有機溶剤が揮発することによって、皮膜となる仕組みのものであった。その際、形成される膜の硬さは残留する可塑剤が調節機能を担うものであった。そして、使用後の皮膜の除去は、皮膜を溶解しうる有機溶剤を用いて行われるものであった。

【0003】しかしながら、上記の構成による美爪料は有機溶剤及び可塑剤を使用しているために、使用される化学物質の生体への有害性の点からの制限、使用環境の点から引火性化合物の使用に対する配慮、あるいは有機溶剤の持つ臭気に対する配慮等がなされて使用に供され

ているのが実情である。

【0004】これに対して有機溶剤を含まない水系の美爪料の開発が求められ、数多くの開発努力が進められているのも事実である。この美爪料の水性系への転換の手法の現在の技術水準は下記の点に要約されると言える。すなわち(1)構成する樹脂に水溶性もしくは水分散性の樹脂を用いること、(2)溶剤は水と混合しうる有機溶剤を用いること、(3)可塑剤には親水性の化合物を用いること、(4)エマルジョン樹脂を使用する際に用いられる膜形成助剤にも(3)と同様な化合物を用いること、などである。これらの開発努力は特許2686880、特許2115767および特開平8-225434に示されている。

【0005】しかし上記の手法をとっても、美爪料の水性転換は、(1)顔料を包む樹脂に水溶性樹脂を用いる際に、その樹脂の屈折率を大きく設計することは水溶化の条件のために難しく、結果的に高い光沢、あざやかな色彩を得にくい、(2)複数の顔料を単独にそれぞれ完全に水溶性樹脂で包み込み、裸の顔料の存在を無くすることが難しい、(3)水溶性の有機溶剤あるいは膜形成助剤を用いないと平滑な面が得られず、完全な水単独の系を得ることは難しい、(4)また水系の顔料分散溶液の長期年月に亘る保存安定性が得にくい、(5)油性の表面を有する爪にそれなりの耐久性を持つ接着力を親水性の樹脂で持たせるのは難しい、などの技術的克服すべき点を持っているのが実情である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は水性の美爪料を実用に耐えるものにするために必須条件となる前述の5項目の改良点を克服し、安定な水性の美爪料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の技術思想は技術手段としてつぎの点に要約される。

(1)顔料の表面を包み込むには線状の高分子の方が適していること、且つ線状の高分子の方が枝別れ高分子より高分子間の絡み合いは同じ分子量で比べると大きいので一度包み込むと顔料を裸にしにくいと期待できること、(2)その時、顔料を包み込む高分子に屈折率を大きくできるフェニル基を有する線状の高分子を採用することで高い光沢と、鮮やかな色彩を示す顔料分散物を得ることが期待できること、(3)顔料を包み込む高分子と水溶化もしくは水に分散させる機能を有する高分子とを別種の高分子で構成し、顔料はその包み込む高分子に十分分散させた分散体として利用すべきであること、(4)水溶化もしくは水に分散させる機能を有する高分子に有機溶剤あるいは膜形成助剤等を含んでいればこれらの化合物は単に、該高分子と混合されているものであり、且つ該高分子の溶解力を左右する性質のものであるので、何らかの外力、すなわち、蒸発、温度変化、ある

いは炭酸ガスのごとき酸性物質の吸収によって系のpHが変動し溶解している状態が乱され、溶液を経時不安定にするので余計なものは存在させるべきでないこと、及び(5)油性面への付着力を確保するためには該分散機能を有する高分子を疎水性にしておくべきことは論を待たないが、この手法を採用すると酸価あるいはアミン価を下げ溶解力を落とす結果となり不安定さを増大させることとなる。これを回避するためには阻害要因である不純物電解質の塩析作用を除去するために電解質を極力排除すべきであろうと予測されることである。

【0008】本発明者らは上記技術手段の確立に努力し発明を完成した。すなわち顔料の平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下で、かつ該顔料の濃度が60%以下である該顔料と水を必須成分とし、あらかじめイオン交換能を有する物質で接触処理された被処理水性混合物と、重量平均分子量が2000～20000であり、且つ軟化点温度が $120^{\circ}\text{C}$ 以下であるフェニル基含有の化学構造を有するポリエステル高分子とを該高分子の熔融状態の下で加熱混練しながら、減圧下で含有する揮発分を除去し、最終的に該顔料が該ポリエステル高分子中に本来該顔料が有している平均粒径で分散されている顔料とポリエステル高分子の混合物(A)成分を50重量%以下の濃度になるように有機溶剤に溶解したのち、カチオンもしくはアニオンに解離可能な官能基の含有量が $1\sim 5\text{meq/g}$ である樹脂の80%以下の濃度の有機溶剤溶液(B)成分とを混合後、中和し、水を加えて希釈相転換する前及び／又は後に、これをイオン交換能を有する物質と接触させることによってイオン性不純物を除去した後、さらに有機溶剤を蒸留除去し、これを再度イオン交換能を有する物質と接触させることにより、水単独に溶解した着色高分子組成物を必須成分とし、イオン性不純物が抑制され、かつ、有機溶剤、膜形成助剤を実質的に含有しない水性美爪料を製造することを特徴とする水性美爪料の製造方法にある。さらに言うならば、不純物電解質がなければ、あえて分散粒子を融着防止のために固くし、膜形成所剤の助けにより造膜する手段を講ずる必要はないのである。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明の技術思想をさらに詳しく説明する。まず、顔料が単独で裸の状態の水の中に懸濁するのを防ぐために、該顔料を包み込むのに適した線形に近く可撓性を持ち、水に不溶でかつ屈折率の大きなフェニル基含有のポリエステル高分子の中に、本来該顔料が保有している粒子径の分布に忠実に分散させることが本発明における第一の手段である。この手段を行うに際して、通常の塗料化手段のように、採用する当該高分子の溶液を用い、サンドミルのような高速分散機を用いることも可能であるが、顔料の持つ本来の粒子径分布を忠実に保持した分散物を得るにはこの手法では長時間の分散工程を必要とする結果となり好ましくない。

【0010】そのため、本発明では顔料と水とで構成されている顔料の含水ペースト(水性混合物)を用いて、例えばフラッシング法と言われている手法を採用し、該高分子と該顔料の含水ペーストを直接減圧機能を具備したニーダーで該高分子が熔融する温度で加熱混練し、排出する水分を減圧蒸留除去することで前記分散を達する事が出来るのである。しかし、通常のフラッシング法と異なる点は、使用する顔料の含水ペーストをあらかじめ該顔料の含水ペースト中に含まれる該顔料粒子を凝集させている不純物電解質のアニオン又はカチオンの特性に応じて選択されたイオン交換機能を有する物質と接触させその凝集を解きほぐし、本来の該顔料が持っている粒子径分布に近づけたものを使用することで一段と分散の工程が時間的に短縮されかつ有効な分散が行われる点にある。この手法の採用により、該顔料の含水ペーストに比べて凝集粒子の多い一般的に供給されている粉末乾燥顔料も、一度含水ペースト化を行い同様のイオン交換処理を行うことで、該顔料の含水ペーストと同等な品質の分散体を得られるのである。本手法は本発明の構成要件の一つであり、この手法により、生体に優しく、かつ美しい色彩の水性の美爪料の提供が初めて可能となったのである。

【0011】上記の手法で得られた顔料分散体を水溶性もしくは水分散性の美爪料とする手法は、上記分散体をあらかじめ、該分散体を構成するポリエステル高分子が溶解できる有機溶剤に出来るだけ濃い濃度に溶解させ着色溶液を作っておき、これを、別に中和し水で希釈すれば水溶性もしくは水分散性の樹脂溶液となる中和水希釈前の有機溶剤もしくは含水有機溶剤溶液となっている該樹脂溶液に顔料に対する該分散体中の高分子と該樹脂溶液中の樹脂分との総和の比が美爪料として爪の上で美しい膜を形成するのに適した値になるように混合し、それから中和し、水希釈し、相転換された水分散液とすればよい。中和、水希釈の工程では高速のホモジナイザー等の機械力を使用しても良いが、該着色分散液から持ち込まれる有機溶剤により分散液の粒子は液体微粒子であるため、大きな機械的せん断力に対して不安定で粒子の融着を起こさないように注意すべきである。

【0012】このようにして得られた分散液は不完全で、分散微粒子の融着の原因である該水溶性もしくは水分散性樹脂から持ち込まれる不純物すなわち低分子の酸あるいは塩基を顔料分散体のところで述べた類似の方法で除去することが必要である。それには、まず、該水溶性もしくは水分散性を司る官能基例えばアニオン性樹脂であればアニオン交換能を有する物質、カチオン性樹脂であればカチオン交換機能を有する物質と接触させることにより安定な微粒子分散液を得ることができるのである。イオン交換工程は中和後であれば水で希釈したあとで行っても希釈前で行ってもかまわない。この工程は有機溶剤中でもイオン交換樹脂等に含まれる水分があれば

効果的に進行する。

【0013】このように分散液の安定性を確保した上で、不要の有機溶剤を減圧下で水を加えながらかつ、pHを調節しながら蒸留除去し、水で完全に置換すればよい。蒸留する際は発泡を伴うので攪拌機構造、蒸留速度に注意を要するのは言うまでもない。消泡剤の使用は回避すべきである。本工程では中和度が高い方が好ましい。従って、次いで、得られた分散液をイオン交換能を有する物質と接触させ今度は余分の中和剤を瞬間的に、静かに微粒子を沈殿させないように緩やかに除去し、該分散液を低い中和度に保持することで本発明は完結する。中和度が低ければ分散液は疎水性に近づき、付着性等に効果をもたらすからである。本発明を構成する該水溶性もしくは水分散性樹脂は顔料分散体を構成するポリエステル高分子と親和性を有するものであればいかなる構造のものでも良いが構造的にはフェニル基を有するスチレン-アクリル樹脂で水溶性もしくは水分散性の樹脂を用いれば目的を達しうる。

【0014】本発明において使用される顔料分散体は一時的に凝集して粗大粒子径のものが共存することはあっても、構成粒子が平均粒子径 $3\mu\text{m}$ 以下である顔料を、フェニル基を化学構造として内在するポリエステル高分子中に、本来該顔料が持つ平均粒子径である $3\mu\text{m}$ 以下に分散させたものである。使用する顔料が水を含みペースト状であれば該顔料濃度が60%以下であるように調整し、また、該顔料が乾燥状の顔料であれば水に混合可能な有機溶剤との混合溶液にした後該顔料濃度が60%以下になるようにイオン交換水で含水ペーストとする。いずれの含水ペーストもこれをイオン交換能を有する物質と接触させ該顔料の凝集の原因となっている不純物電解質を除去した後、これを分散しようとする上記高分子の軟化点温度以上の温度で、かつ、1気圧以下の減圧下で加熱混練し、クローズドシステムで水の除去と該高分子中への顔料の分散とを同時に行い、水分の完全排除を終点として分散体を冷却取り出し微粉碎することによってえられる。

【0015】使用可能な顔料は、通常美爪料として使用できる有機顔料、無機顔料であればよい。例を挙げれば、有機顔料としては、アゾ顔料、フタロシアニン顔料等、さらにはレーキ系も使用可能である。例えば赤色202号、赤色220号、赤色226号、黄色4号、黄色5号、黄色401号、青色404号等などである。無機顔料としては、酸化鉄、酸化チタン、パール顔料等である。本発明の目的に合致する高分子はフェニル基を内在する化学構造を有するポリエステル高分子で、その軟化点温度が $120^{\circ}\text{C}$ 以下であり、かつその分子量は $M_w=1000\sim50000$ 、特に $2000\sim20000$ の範囲が好ましい。これは製造工程上、融点が明確で溶融の仕方がシャープである点と膜にしたときの光沢、色の鮮やかさなどの物性および顔料に対する包み込みの優位性

の点からの選択である。従って、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、エチレン酢酸ビニル樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂、変性ポリエチレンなどの単独もしくは複合系で、あるいはウレタン樹脂、エポキシ樹脂などの化合物で変性されたものも上記の条件を満たせば使用できるのは言うまでもない。この場合は必要に応じて可塑剤あるいは溶剤を後述のように必要とする。

【0016】本発明では含水該顔料ペーストをこれらの樹脂と減圧下で混練し、流動状態にある高分子中に分散し、同時に吐き出される水分を減圧蒸留するが、このとき高分子が該工程の温度下で十分流動する軟化点を有することが好ましい。しかし、減圧下での工程であるので、減圧蒸留可能な溶剤あるいは可塑剤で軟化するのであれば、水蒸気とともに蒸留除去が可能なので、この条件に適合する溶剤類および可塑剤の共存下であれば、高分子の単独の軟化点温度が高くても本発明の工程では可能である。水と共沸混合物をつくり、工程の温度を $120^{\circ}\text{C}$ 以下にできる溶剤もしくは可塑剤が好ましい。

【0017】使用可能な溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、テトラヒドロフラン、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチルなどがあり、これらを高分子が可塑化する程度加えればよい。ただし、減圧蒸留で除去できるように選択すべきである。

【0018】本発明に使用しうるイオン交換機能を有する物質は市販されているイオン交換樹脂ならばいずれでも使用できる。使用する際は、アニオン交換樹脂であればOHタイプにカチオン交換樹脂であればHタイプにそれぞれ活性化されたものを使用すればよい。イオン交換法は、イオン交換樹脂の充填されているカラムを適度の濃度にうすめた含水ペーストのスラリーを循環させるか、あるいはタンク内でイオン交換樹脂とを攪拌させたのち逕過分離すればよい。イオン交換処理後はスラリー状のものを遠心分離するか適当な濾材で濃縮して使用すればよい。イオン交換機能を有するものであればイオン交換樹脂でなくとも、イオン交換繊維、イオン交換濾紙、等いづれでも良い。

【0019】本発明において使用される上記顔料分散体を水性の分散体にするための樹脂は、酸または塩基による中和によってカチオンもしくはアニオンのイオン性基に解離可能な官能基を、その乾燥重量あたり $1\sim5\text{meq/g}$ 含有する樹脂である。イオン性基に解離可能な官能基として、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ などの酸性の官能基、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基などの塩基性官能基が挙げられる。イオン性基に解離可能な官能基が $1\text{meq/g}$ 未満の場合には、顔料分散体を含有する高分子微粒子の水性分散体の粒径が粗大化し、経時的に沈降や

凝集が起きるため好ましくない。イオン性基に解離可能な官能基が $5\text{ meq/g}$ を超える場合、顔料分散体を含む、高分子微粒子の着色樹脂組成物を使用した、水系美爪料の耐水性が不良となり好ましくない。上記のイオン性基の他に、 $-\text{OH}$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 、 $-\text{CONH}_2$ などの非イオン性親水性基も、本発明の水性分散体の耐水性などの物性を影響しない範囲で含まれても良い。具体例としては、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体の加水分解物、スチレン-無水マレイン酸共重合体と一価アルコールの反応生成物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルとアクリル酸及びメタクリル酸の共重合体、カルボン酸を含むポリウレタン、スルホイソフタル酸ナトリウム塩を共重合成分とする共重合ポリエステル、カルボン酸を含むポリウレタン-アクリルグラフト共重合体などの例が挙げられるが、特にこれに限定したものではない。あるいはアクリル酸、メタクリル酸又はイタコン酸などの酸基とジメチルアミノエチルメタクリレートのごとき塩基性官能基を上記組成の中に合わせ持つような構造を有する両性樹脂が使用出来る。分子量については、ポリスチレン換算で $M_w=3000\sim50000$ 、特に $M_w=5000\sim100000$ の範囲が好ましい。ガラス転移温度については、本発明の着色樹脂組成物を水系美爪料としたときの、最終的な要求特性に応じて最適値を選択されるものであり、特に制限されるものではない。

【0020】また、(B)の溶液中の樹脂は単一の高分子成分からなる必要は必ずしもなく、複数の高分子成分の混合物であってもよい。なお、混合物の場合には、一方の高分子成分のイオン性基に転換可能な官能基の含有率が $5\text{ meq/g}$ を超えてもよく、混合物全体として、上記官能基量が $1\sim5\text{ meq/g}$ の範囲にあればよい。

【0021】次に本発明の上記の方法で得られた顔料分散体を水溶性もしくは水分散性の分散液にする手順を説明する。まず、上記の顔料分散体を50重量%以下の濃度に有機溶剤を用いて溶解する。使用する有機溶剤は該分散体の高分子がポリエステル系であるためケトン系溶剤が好ましい。この溶剤は後で減圧蒸留で除去するので、できるだけ水と共沸する温度が低いものを選択することが好ましい。たとえばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどである。またこれらとトルエンなどとの混合溶剤を用いてもかまわないがそのときは該分散体が十分溶解できる条件で混合比をきめるべきである。

【0022】次にこの溶液を該顔料分散体を水溶性もしくは水分散性の分散液にするための前述の樹脂溶液と中和水希釈前に混合する。このときの混合比は顔料に対してバインダーである樹脂分すなわち該顔料分散体からくる高分子の樹脂分とこの樹脂溶液からもたらされる樹脂分との合計が、実際塗布膜を形成したときの色の濃度、

隠蔽性、膜強度を勘案して決められるべきである。ここで用いる該樹脂溶液は水希釈しやすいように水と無限に混合できるアセトンあるいはアルコール系例えばメタノール、エタノール、あるいはイソプロピルアルコールなどの単独もしくは混合溶液か、あるいは水をある程度含むこれらの有機溶剤の含水溶剤が好ましい。

【0023】次に混合によって得られた着色液を中和する。該樹脂に両性電解質樹脂を用いた場合は中和は特別の場合を除いて不要である。中和剤はアニオン系の樹脂の場合アンモニア、モノメチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、モルホリン等のアミン類が使用できる。カチオン系の中和剤は酢酸が適当である。好ましい系はアニオン系樹脂あるいは両性系樹脂である。以下アニオン系樹脂で中和・水希釈工程を説明する。

【0024】中和後の水希釈工程は相転換の工程であるので、水は攪拌しながら最初少しづつ添加し相転換が進むに従って添加速度をあげて行う。その際、高速ホモジナイザー、インラインホモジナイザーを用いると効果的である。分散された液体を構成する微粒子は水に溶けない有機溶剤を含む液滴であるので高いせん断力に遭遇すると粒子の融着を起こしやすいので注意を有する。また粒子の融着は含まれる微量の電解質の塩析効果により、先に顔料分散体を得る工程で説明したように粒子を凝集肥大化によっても引き起こされる。そのためここでも脱電解質のためのイオン交換が効果を発揮する。このイオン交換の工程は中和後であれば水で希釈する前でも後でも両方行っても効果をもたらす。どちらかといえば希釈前に行ったほうが微粒子を作りやすい。この方法は前述の顔料分散体の製造工程で説明したイオン交換工程に準じて行えばよいのである。

【0025】こうして得られた着色分散液を加温しながら減圧蒸留して含まれている有機溶剤を完全に除去すればよい。このときの注意事項は泡消し攪拌の機械的配慮と、蒸発による中和剤の補充による系のpHの保持と濃縮工程であるので脱イオン水の補充である。得られた着色分散液はさらに瞬間的に系のpHが極端に下がり、分散安定性を損ねないように今度はカチオン交換により中和剤であるアミンを限度まで除去すればよい。この工程で疎水性が付与され爪に対する付着性と肉持感などの物性が確保されるのである。

【0026】以下実施例等をあげて説明する。

#### 【実施例】合成例1

還流冷却器、滴下ロート、温度計、攪拌装置を備えた反応器に、メチルエチルケトン120g、イソホロンジイソシアネート180g、ポリカプロラクトンジオール360gを仕込み、内温を90℃に制御しながら、窒素雰囲気下で3時間反応させた。続いて、12gのメタクリル酸-2-ヒドロキシエチルを添加し、90℃で2時間反応を続けた。その後、20gのエタノールと0.1gのジブチルスズジラウレートを添加し、さらに2時間反

応させ、次に冷却後270gのメチルエチルケトンで希釈した。このようにして、不揮発分60%の二重結合含有ウレタン樹脂を得た。次に、上記と同じ装置に、得られた二重結合含有ウレタン樹脂150gと100gのメチルエチルケトンを仕込み、沸点まで上昇した。一方、滴下ロートにスチレン60g、アクリル酸ブチル90g、アクリル酸60gを仕込んだ。さらに別の滴下ロートにアゾビスイソブチロニトリル12g、ノフマMSD（重合調整剤、日本油脂（株）製）5g、メチルエチルケトン150gを仕込んだ。沸点を保持したまま、滴下ロートより上記モノマー及びラジカル重合開始剤を別々に2時間かけて滴下した。このようにして得られた、アクリル-ウレタングラフト共重合体は、固形分50.0%、粘度1.3PS、50.2mg-KOH/gであった。

#### 【0027】実施例1

赤色202号を10.5重量%、エタノールを18.5重量%、イオン交換水を71.0重量%を配合したものを30分間よく攪拌し、顔料スラリーを作成した。これにOH型に活性化したイオン交換樹脂SA-20Aをよく脱イオン水で洗浄し水を切ったもの10重量%と同じくH型に活性化されたイオン交換樹脂WK-10をよく脱イオン水で洗浄し該イオン交換樹脂の微粉を取り除いたものを10重量%加え30分間静かに攪拌した。粗い金網でイオン交換樹脂だけを除去し、ついで、ブロード布で濾別し濃度を20%になるように調節し顔料ペーストをえた。上記ペーストを60重量%、軟化温度110℃、重量平均分子量約9000のポリエステル樹脂40重量%とを混練機に投入した。工程は20分で90℃に、後10分で95℃に昇温した。加熱を継続しながら

水性高分子着色組成物

シリコン系消泡剤BYK-023（BYK Chemie 社製）

イオン交換水

100重量部

0.05重量部

任意量

#### 【0030】実施例2

ビーカーに実施例1の顔料分散体100gと、スチレン-アクリル酸共重合体（ジョンソン製、ジョンクリル68、酸価150mg KOH/g、重量平均分子量Mw=800）を60g、及び酢酸エチル120gを添加し、ディスパーで3時間攪拌した。実施例1と同じ方法で測定した平均粒子径は0.1μmであった。これをフラスコに全量仕込み、室温で攪拌しながら、28%アンモニア水10gを徐々に滴下し、中和操作を行った。続いて250gのイオン交換水を徐々に滴下し、転相を起こさせた。攪拌を続けながら、減圧下にて有機溶剤を回収し、固形分38.1%の水性高分子着色組成物を得た。上記水性高分子着色組成物17.4重量%、水性ポリマーエマルジョン（大成化工製SE-1690E、固形分40%）を58.3重量%とし、他の添加剤は、実施例1と同じにして水性ネイルを製造した。

#### 【0031】実施例3

徐々に減圧し、水及び溶剤を蒸留除去した。最終到達温度は120℃、圧力250mmHg、所要時間は90分であった。ついで常圧に戻し、冷却後、ブロック状の顔料分散体を得た。

【0028】ビーカーで該顔料分散体80gをメチルエチルケトン50gに溶解し、合成例1で得られた樹脂360gを添加し、ディスパーで3時間攪拌した。レーザー光散乱法（日機装（株）製Microtrac）により測定した平均粒子径は0.1μmであった。これをビーカーに全量仕込み、室温で攪拌しながら、28%アンモニア水36.5gを徐々に滴下し、中和操作を行った。ついで、OH型に活性化したアニオン交換樹脂SA-20A（三菱化学製）10gをイオン交換水で洗浄し、水をよく切ったものを加え静かに30分間攪拌した。これを粗い金網でイオン交換樹脂だけを除去し、全量フラスコに投入した。室温で攪拌しながら続いて230gのイオン交換水を徐々に滴下し、転相を起こさせた。

【0029】攪拌を続けながら、減圧下にて有機溶剤を蒸留回収した。この時pHを時々監視し、さらに脱イオン水を補足しながら行った。そして固形分33.3%の水性高分子着色組成物を得た。該水性高分子着色組成物100gとOH型に活性化したアニオン交換樹脂SA-20A（三菱化学製）10gをイオン交換水で洗浄し、水をよく切ったものをともにビーカーに加え、静かに30分間攪拌した。イオン交換樹脂をガーゼで取り除き、イオン性不純物を除去した水性高分子着色組成物を得た。上記水性高分子着色剤を用いた水性ネイル処方下記のとおりである。

顔料に黄色4号を用い、実施例1の手法に準じて混練し、ブロック状の顔料分散体を得た。この該顔料分散体を用いて、実施例1の製法で、中和、相転換し、固形分28.7%の水性高分子着色組成物を得た。上記水性高分子着色組成物を13.9重量%、水性ポリマーエマルジョンを66.3重量%とし、他の添加剤は実施例1と同じにして水性ネイルを製造した。

#### 【0032】比較例1

ニトロセルロース樹脂（NC、RS 1/4（FQ綿））45重量%、赤色202号45重量%をオープン型ニーダーで5分間、混合した後、可塑剤（フタル酸ジブチル）を10重量%加えて、15分間混練を続けてブロック状のコンパウンドを得た。このコンパウンドを二本ロール（井上製作所）に供給し、13.6重量%の酢酸ブチルを添加して、流動性を付与してシート状に成形した後、得られたシートを折りたたみ再度シートにする作業を50回繰り返した。得られたシートをベレタイザ

一で3mm角のチップにカッティングし、顔料分散体を得た。この顔料分散体を用いて、実施例1の製法で、中和、相転換し、固形分28.7%の水性高分子着色組成物を得た。該水性高分子着色組成物を13.5重量%、水性ポリマーエマルジョンを65.3重量%とし、他の添加剤は実施例1と同じにして水性ネイルを製造した。

#### 【0033】比較例2

実施例1と製法で、全てのイオン交換を行わない工程で得られた水性高分子着色組成物を13.5重量%、水性ポリマーエマルジョンを65.3重量%とし、成膜助剤としてジエチレングリコールジエチルエーテル6.0%、可塑剤としてクエン酸アセチルトリブチル2.5%を添加し、他の添加剤は実施例1と同じにして水性ネイルを製造した。

#### 【0034】比較例3

スチレン-アクリル樹脂(ハイロスH-2190)を固形分30%に調整した水溶液70重量%に、黄色4号を9重量%、イオン交換水を21重量%を混合しディスペーで30分間攪拌した。この混合液160ml、同容積のガラスビーズ(1mmφ)をサンドグラインダー(アイメックス製)に仕込み、回転数1600rpmの条件下で1時間分散し、固形分30.0%の顔料分散体を得た。該分散体を11.1重量%、水性ポリマーエマルジョンを66.7重量%として、他の添加剤は実施例1と同じにして水性ネイルを製造した。

【0035】実施例及び比較例で得られた水系美爪料について、以下の評価方法により、光沢、乾燥性、密着性、耐水性、等を調べた。

##### (1) 光沢

温度25℃、相対湿度60%の条件下で、爪に塗布し乾燥させ、4時間後の塗膜を目視により評価した。評価は以下の3段階評価とした。

○…良好  
△…普通  
×…不良

#### 【0036】(2) 色の再現性

温度25℃、相対湿度60%の条件下で、爪に塗布し乾燥させ、4時間後の塗膜で、顔料本来の持っている色の再現されている度合いを、目視により評価した。評価は以下の3段階評価とした。

◎…良好  
○…普通  
×…不良

#### 【0037】(3) 乾燥性

温度25℃、相対湿度60%の条件下で、爪に塗布し乾燥させ、その表面を指触することにより乾燥状態をみた。評価は以下の3段階評価とした。

◎…乾燥まで2分以上～3分未満  
○…乾燥まで3分～4分未満  
×…乾燥まで4分以上

#### 【0038】(4) 皮膜硬度

温度25℃、相対湿度60%の条件下で、ガラス板にアプリケーションで塗布し乾燥させ、4時間後の塗膜の鉛筆硬度測定した。

#### 【0039】(5) 密着性

温度25℃、相対湿度60%の条件下で、ガラス板にアプリケーションで塗布し乾燥させ、4時間後の塗膜を、10×10の基盤目にわけ、セロハンテープを貼り、はがしたときの剥離した状態により評価した。評価は以下の2段階評価とした。

○…剥離なし  
×…剥離あり

#### 【0040】(6) 顔料の耐水性

温度25℃、相対湿度60%の条件下で、爪に塗布し乾燥させ、4時間後の塗膜を通常のリムーバーで除去し、顔料の溶出分による爪への汚染状態を目視により評価した。評価は以下の2段階評価とした。

○…汚染なし。  
×…汚染あり。

#### 【0041】

##### 【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
光沢	○	○	○	△	○	△
色の再現性	◎	○	○	×	×	×
乾燥性	◎	○	○	○	×	○
皮膜硬度	HB	HB	HB	HB	2B	B
密着性	○	○	○	○	○	×
顔料の耐水性	○	○	○	×	○	×

【0042】表1より明らかなように、本発明による水系美爪料は、光沢、乾燥性、皮膜硬度、密着性に優れ、耐水性の悪い顔料も、本発明の水性高分子着色剤とすることで、顔料自体の耐水性を向上することができる。さらにイオン性不純物の量を抑制することによって、人体への安全性に優れた効果を有するものである。

#### 【0043】

【発明の効果】本発明は、光沢、被膜硬度、密着性が有

機溶剤型美爪料に遜色のないものであり、従来の水系美爪料よりも優れ、水に接触することで溶出、あるいは変色する顔料の、その原因である構造変化を抑えることができる。しかも有機溶剤を全く使用していないことから引火性、爪への悪影響、臭気がない等の効果を有し、さらにイオン性不純物の量を抑制することによって、人体への安全性に優れた効果を有するものである。



【手続補正書】

【提出日】平成11年12月20日(1999.12.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】水性美爪料の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1. 顔料と水を必須成分とする被処理水性混合物であって顔料の平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下で、顔料の濃度が60%以下であり且つあらかじめイオン交換能を有する物質で接触処理された前記混合物と、重量平均分子量が2000~20000であり且つ軟化点温度が120℃以下であるフェニル基含有の化学構造を有するポリエステル高分子とを、該高分子の熔融状態の下で加熱混練しながら減圧下で含有する揮発分を除去することにより、最終的にポリエステル高分子中に顔料が本来該顔料が有している平均粒径で分散されている、顔料とポリエステル高分子の混合物(A)を得る工程、  
2. 混合物(A)を該混合物(A)の濃度が50重量%以下になるように有機溶剤に溶解する工程、  
3. 得られた溶液と、カチオンもしくはアニオンに解離可能な官能基を含有する樹脂で、該官能基の含有量が1~5meq/gである樹脂が80%以下の濃度で溶解されている該樹脂の有機溶剤溶液(B)とを混合後、中和する工程、  
4. 得られた混合・中和物を水で希釈し相転換し、該相転換の前及び/又は後に、該混合・中和物をイオン交換能を有する物質と接触させることによってイオン性不純物を除去する工程、  
5. 除去後の液から有機溶剤を蒸留除去する工程、及び  
6. 蒸留除去後の液をイオン交換能を有する物質と接触させる工程を経ることにより、水単独に溶解した着色高分子組成物を必須成分とし、イオン性不純物が抑制され、かつ、有機溶剤、膜形成助剤を実質的に含有しない水性美爪料を製造することを特徴とする水性美爪料の製造方法。

【請求項2】 官能基の含有量が1~5meq/gである樹脂がスチレン基を含むアクリル樹脂である請求項1記載の水系美爪料の製造方法。

【請求項3】 請求項1の製造方法によって製造された水性美爪料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機溶剤を含まず人体への安全性に優れ、しかも長期の保存安定性に優

れ、美しい色彩光沢と塗布膜強度、密着性を有する水性の美爪料の分野に属する。

【0002】

【従来の技術】従来の美爪料は有機溶剤系の塗料と類似の構成になっており、例えば、ニトロセルロース、アルキッド樹脂等の樹脂と、顔料、可塑剤、有機溶剤で構成されているのが通常であった。即ち、着色剤である顔料が樹脂にくるまれ有機溶剤中に懸濁しており、何らかの手段で塗布されて有機溶剤が揮発することによって、皮膜となる仕組みのものであった。その際、形成される膜の硬さは残留する可塑剤が調節機能を担うものであった。そして、使用後の皮膜の除去は、皮膜を溶解しうる有機溶剤を用いて行われるものであった。

【0003】しかしながら、上記の構成による美爪料は有機溶剤及び可塑剤を使用しているために、使用される化学物質の生体への有害性の点からの制限、使用環境の点から引火性化合物の使用に対する配慮、あるいは有機溶剤の持つ臭気に対する配慮等がなされて使用に供されているのが実情である。

【0004】これに対して有機溶剤を含まない水系の美爪料の開発が求められ、数多くの開発努力が進められているのも事実である。この美爪料の水系系への転換の手法の現在の技術水準は下記の点に要約されると言える。すなわち(1)構成する樹脂に水溶性もしくは水分散性の樹脂を用いること、(2)溶剤は水と混合しうる有機溶剤を用いること、(3)可塑剤には親水性の化合物を用いること、(4)エマルジョン樹脂を使用する際に用いられる膜形成助剤にも(3)と同様な化合物を用いること、などである。これらの開発努力は特許2686880、特許2115767および特開平8-225434に示されている。

【0005】しかし上記の手法をとっても、美爪料の水系転換は、(1)顔料を包む樹脂に水溶性樹脂を用いる際に、その樹脂の屈折率を大きく設計することは水溶化の条件のために難しく、結果的に高い光沢、あざやかな色彩を得にくい、(2)複数の顔料を単独にそれぞれ完全に水溶性樹脂で包み込み、裸の顔料の存在を無くすることが難しい、(3)水溶性の有機溶剤あるいは膜形成助剤を用いないと平滑な面が得られず、完全な水単独の系を得ることは難しい、(4)また水系の顔料分散溶液の長期年月に亘る保存安定性が得にくい、(5)油性の表面を有する爪にそれなりの耐久性を持つ接着力を親水性の樹脂で持たせるのは難しい、などの技術的克服すべき点を持っているのが実情である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は水性の美爪料を実用に耐えるものにするために必須条件となる前述の5項目の改良点を克服し、安定な水性の美爪料を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の技術思想は技術手段としてつぎの点に要約される。

(1) 顔料の表面を包み込むには線状の高分子の方が適していること、且つ線状の高分子の方が枝別れ高分子より高分子間の絡み合いは同じ分子量で比べると大きいので一度包み込むと顔料を裸にしにくいと期待できること、(2) その時、顔料を包み込む高分子に屈折率を大きくできるフェニル基を有する線状の高分子を採用することで高い光沢と、鮮やかな色彩を示す顔料分散物を得ることが期待できること、(3) 顔料を包み込む高分子と水溶化もしくは水に分散させる機能を有する高分子とを別種の高分子で構成し、顔料はその包み込む高分子に十分分散させた分散体として利用すべきであること、

(4) 水溶化もしくは水に分散させる機能を有する高分子に有機溶剤あるいは膜形成助剤等を含んでいればこれらの化合物は単に、該高分子と混合されているものであり、且つ該高分子の溶解力を左右する性質のものであるので、何らかの外力、すなわち、蒸発、温度変化、あるいは炭酸ガスのごとき酸性物質の吸収によって系のpHが変動し溶解している状態が乱され、溶液を経時不安定にするので余計なものは存在させるべきでないこと、及び(5) 油性面への付着力を確保するためには該分散機能を有する高分子を疎水性にしておくべきことは論を待たないが、この手法を採用すると酸価あるいはアミン価を下げ溶解力を落とす結果となり不安定さを増大させることとなる。これを回避するためには阻害要因である不純物電解質の塩析作用を除去するために電解質を極力排除すべきであろうと予測されることである。

【0008】本発明者らは上記技術手段の確立に努力し発明を完成した。すなわち本発明は、

1. 顔料と水を必須成分とする被処理水性混合物であって顔料の平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下で、顔料の濃度が60%以下であり且つあらかじめイオン交換能を有する物質で接触処理された前記混合物と、重量平均分子量が2000～20000であり且つ軟化点温度が $120^{\circ}\text{C}$ 以下であるフェニル基含有の化学構造を有するポリエステル高分子とを、該高分子の溶融状態の下で加熱混練しながら減圧下で含有する揮発分を除去することにより、最終的にポリエステル高分子中に顔料が本来該顔料が有している平均粒径で分散されている、顔料とポリエステル高分子の混合物(A)を得る工程、

2. 混合物(A)を該混合物(A)の濃度が50重量%以下になるように有機溶剤に溶解する工程、

3. 得られた溶液と、カチオンもしくはアニオンに解離可能な官能基を含有する樹脂で、該官能基の含有量が $1\sim 5\text{meq/g}$ である樹脂が80%以下の濃度で溶解されている該樹脂の有機溶剤溶液(B)とを混合後、中和する工程、

4. 得られた混合・中和物を水で希釈し相転換し、該

相転換の前及び／又は後に、該混合・中和物をイオン交換能を有する物質と接触させることによってイオン性不純物を除去する工程、

5. 除去後の液から有機溶剤を蒸留除去する工程、及び

6. 蒸留除去後の液をイオン交換能を有する物質と接触させる工程

を経ることにより、水単独に溶解した着色高分子組成物を必須成分とし、イオン性不純物が抑制され、かつ、有機溶剤、膜形成助剤を実質的に含有しない水性美爪料を製造することを特徴とする水性美爪料の製造方法である。さらに言うならば、不純物電解質がなければ、あえて分散粒子を融着防止するために固くし、膜形成所剤の助けにより造膜する手段を講ずる必要はないのである。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明の技術思想をさらに詳しく説明する。まず、工程1において、顔料が単独で裸の状態の水の中に懸濁するのを防ぐために、該顔料を包み込むのに適した線形に近く可撓性を持ち、水に不溶でかつ屈折率の大きなフェニル基含有のポリエステル高分子の中に、本来該顔料が保有している粒子径の分布に忠実に分散させることが本発明における第一の手段である。この手段を行うに際して、通常の塗料化手段のように、採用する当該高分子の溶液を用い、サンドミルのような高速分散機を用いることも可能であるが、顔料の持つ本来の粒子径分布を忠実に保持した分散物を得るにはこの手法では長時間の分散工程を必要とする結果となり好ましくない。

【0010】そのため、本発明の工程1では顔料と水とで構成されている顔料の含水ペースト(水性混合物)を用いて、例えばフラッシング法と言われている手法を採用し、該高分子と該顔料の含水ペーストを直接減圧機能を具備したニーダーで該高分子が溶融する温度で加熱混練し、排出する水分を減圧蒸留除去することで前記分散を達する事が出来るのである。しかし、通常のフラッシング法と異なる点は、使用する顔料の含水ペーストをあらかじめ該顔料の含水ペースト中に含まれる該顔料粒子を凝集させている不純物電解質のアニオン又はカチオンの特性に応じて選択されたイオン交換機能を有する物質と接触させその凝集を解きほぐし、本来の該顔料が持っている粒子径分布に近づけたものを使用することで一段と分散の工程が時間的に短縮されかつ有効な分散が行われる点にある。この手法の採用により、該顔料の含水ペーストに比べて凝集粒子の多い一般的に供給されている粉末乾燥顔料も、一度含水ペースト化を行い同様のイオン交換処理を行うことで、該顔料の含水ペーストと同等な品質の分散体を得られるのである。本手法は本発明の構成要件の一つであり、この手法により、生体に優しく、かつ美しい色彩の水性の美爪料の提供が初めて可能となったのである。

【0011】上記の工程1の手法で得られた顔料分散体を水溶性もしくは水分散性の美爪料とする手法は、上記分散体をあらかじめ、該分散体を構成するポリエステル高分子が溶解できる有機溶剤に出来るだけ濃い濃度に溶解させて着色溶液を作っておき（工程2）、これを、別に中和し水で希釈すれば水溶性もしくは水分散性の樹脂溶液となる中和水希釈前の有機溶剤もしくは含水有機溶剤溶液となっている該樹脂溶液に顔料に対する該分散体中の高分子と該樹脂溶液中の樹脂分との総和の比が美爪料として爪の上で美しい膜を形成するのに適した値になるように混合し、それから中和し（工程3）、水希釈し、相転換された水分散液とすればよい（工程4）。中和、水希釈の工程では高速のホモジナイザー等の機械力を使用しても良いが、該着色分散液から持ち込まれる有機溶剤により分散液の粒子は液体微粒子であるため、大きな機械的せん断力に対して不安定で粒子の融着を起ささないように注意すべきである。

【0012】このようにして得られた分散液は不完全で、分散微粒子の融着の原因である該水溶性もしくは水分散性樹脂から持ち込まれる不純物すなわち低分子の酸あるいは塩基を顔料分散体のところで述べた類似の方法で除去することが必要である。それには、まず、該水溶性もしくは水分散性を司る官能基例えばアニオン性樹脂であればアニオン交換能を有する物質、カチオン性樹脂であればカチオン交換機能を有する物質と接触させることにより安定な微粒子分散液を得ることができる（工程4）。イオン交換工程は中和後であれば水で希釈したあとで行っても希釈前で行ってもかまわない。この工程は有機溶剤中でもイオン交換樹脂等に含まれる水分があれば効果的に進行する。

【0013】このように分散液の安定性を確保した上で、不要の有機溶剤を減圧下で水を加えながらかつ、pHを調節しながら蒸留除去し、水で完全に置換すればよい（工程5）。蒸留する際は発泡を伴うので攪拌機構造、蒸留速度に注意を要するのは言うまでもない。消泡剤の使用は回避すべきである。本工程では中和度が高い方が好ましい。従って、次いで、得られた分散液をイオン交換能を有する物質と接触させて（工程6）今度は余分の中和剤を瞬間的に、静かに微粒子を沈殿させないように緩やかに除去し、該分散液を低い中和度に保持することで本発明は完結する。中和度が低ければ分散液は疎水性に近づき、付着性等に効果をもたらすからである。本発明を構成する該水溶性もしくは水分散性樹脂は顔料分散体を構成するポリエステル高分子と親和性を有するものであればいかなる構造のものでも良いが構造的にはフェニル基を有するスチレン-アクリル樹脂で水溶性もしくは水分散性の樹脂を用いれば目的を達しうる。

【0014】本発明において工程1で使用される顔料分散体は一時的に凝集して粗大粒子径のものが共存することはあっても、構成粒子が平均粒子径 $3\mu\text{m}$ 以下である

顔料を、フェニル基を化学構造として内在するポリエステル高分子中に、本来該顔料が持つ平均粒子径である $3\mu\text{m}$ 以下に分散させたものである。使用する顔料が水を含みペースト状であれば該顔料濃度が60%以下であるように調整し、また、該顔料が乾燥状の顔料であれば水に混合可能な有機溶剤との混合溶液にした後該顔料濃度が60%以下になるようにイオン交換水で含水ペーストとする。いずれの含水ペーストもこれをイオン交換能を有する物質と接触させ該顔料の凝集の原因となっている不純物電解質を除去した後、これを分散しようとする上記高分子の軟化点温度以上の温度で、かつ、1気圧以下の減圧下で加熱混練し、クローズドシステムで水の除去と該高分子中への顔料の分散とを同時に行い、水分の完全排除を終点として分散体を冷却取り出し微粉碎することによってえられる。

【0015】使用可能な顔料は、通常美爪料として使用できる有機顔料、無機顔料であればよい。例を挙げれば、有機顔料としては、アゾ顔料、フタロシアニン顔料等、さらにはレーキ系も使用可能である。例えば赤色202号、赤色220号、赤色226号、黄色4号、黄色5号、黄色401号、青色404号等などである。無機顔料としては、酸化鉄、酸化チタン、パール顔料等である。本発明において工程1で使用される高分子はフェニル基を内在する化学構造を有するポリエステル高分子で、その軟化点温度が $120^{\circ}\text{C}$ 以下であり、かつその分子量は $M_w=1000\sim50000$ 、特に $2000\sim20000$ の範囲が好ましい。これは製造工程上、融点明確で溶融の仕方がシャープである点と膜にしたときの光沢、色の鮮やかさなどの物性および顔料に対する包み込みの優位性の点からの選択である。従って、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、エチレン酢酸ビニル樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂、変性ポリエチレンなどの単独もしくは複合系で、あるいはウレタン樹脂、エポキシ樹脂などの化合物で変性されたものも上記の条件を満たせば使用できるのは言うまでもない。この場合は必要に応じて可塑剤あるいは溶剤を後述のように必要とする。

【0016】本発明では含水該顔料ペーストをこれらの樹脂と減圧下で混練し、流動状態にある高分子中に分散し、同時に吐き出される水分を減圧蒸留するが、このとき高分子が該工程の温度下で十分流動する軟化点を有することが好ましい。しかし、減圧下での工程であるので、減圧蒸留可能な溶剤あるいは可塑剤で軟化するのであれば、水蒸気とともに蒸留除去が可能なので、この条件に適合する溶剤類および可塑剤の共存下であれば、高分子の単独の軟化点温度が高くても本発明の工程では可能である。水と共沸混合物をつくり、工程の温度を $120^{\circ}\text{C}$ 以下にできる溶剤もしくは可塑剤が好ましい。

【0017】工程2で使用可能な有機溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルア

ルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、テトラヒドロフラン、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチルなどがあり、これらを高分子が可塑化する程度加えればよい。ただし、減圧蒸留で除去できるように選択すべきである。

【0018】本発明において工程1、4及び6で使用するイオン交換機能を有する物質は市販されているイオン交換樹脂ならばいずれでも使用できる。使用する際は、アニオン交換樹脂であればOHタイプにカチオン交換樹脂であればHタイプにそれぞれ活性化されたものを使用すればよい。イオン交換法は、イオン交換樹脂の充填されているカラムを適度の濃度にうすめた含水ペーストのスラリーを循環させるか、あるいはタンク内でイオン交換樹脂とを攪拌させたのち濾過分離すればよい。イオン交換処理後はスラリー状のものを遠心分離するか適当な濾材で濃縮して使用すればよい。イオン交換機能を有するものであればイオン交換樹脂でなくとも、イオン交換繊維、イオン交換濾紙、等いずれでも良い。

【0019】本発明において工程3の(B)成分で使用される上記顔料分散体を水性の分散体にするための樹脂は、酸または塩基による中和によってカチオンもしくはアニオンのイオン性基に解離可能な官能基を、その乾燥重量あたり1～5 meq/g含有する樹脂である。イオン性基に解離可能な官能基として、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-OPO(OH)_2$ などの酸性の官能基、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基などの塩基性官能基が挙げられる。イオン性基に解離可能な官能基が1 meq/g未満の場合には、顔料分散体を含有する高分子微粒子の水性分散体の粒径が粗大化し、経時的に沈降や凝集が起きるため好ましくない。イオン性基に解離可能な官能基が5 meq/gを超える場合、顔料分散体を含有する、高分子微粒子の着色樹脂組成物を使用した、水系美爪料の耐水性が不良となり好ましくない。上記のイオン性基の他に、 $-OH$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n-H$ 、 $-CONH_2$ などの非イオン性親水性基も、本発明の水性分散体の耐水性などの物性を影響しない範囲で含まれても良い。具体例としては、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体の加水分解物、スチレン-無水マレイン酸共重合体と一価アルコールの反応生成物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルとアクリル酸及びメタクリル酸の共重合体、カルボン酸を含有するポリウレタン、スルホイソフタル酸ナトリウム塩を共重成分とする共重合ポリエステル、カルボン酸を含有するポリウレタン-アクリルグラフト共重合体などの例が挙げられるが、特にこれに限定したものではない。あるいはアクリル酸、メタクリル酸又はイタコン酸などの酸基とジメチルアミノエチルメタクリレートのごとき塩基性官能基を上記組成の中に合わせ持つような構造を有する両性樹脂が使用出

来る。分子量については、ポリスチレン換算で $M_w=3000\sim50000$ 、特に $M_w=5000\sim10000$ の範囲が好ましい。ガラス転移温度については、本発明の着色樹脂組成物を水系美爪料としたときの、最終的な要求特性に応じて最適値を選択されるものであり、特に制限されるものではない。

【0020】また、(B)の溶液中の樹脂は単一の高分子成分からなる必要は必ずしもなく、複数の高分子成分の混合物であってもよい。なお、混合物の場合には、一方の高分子成分のイオン性基に転換可能な官能基の含有率が5 meq/gを超えてもよく、混合物全体として、上記官能基量が1～5 meq/gの範囲にあればよい。

【0021】次に本発明において顔料分散体を水溶性もしくは水分散性の分散液にする手順を説明する。まず、前記の顔料分散体を50重量%以下の濃度に有機溶剤を用いて溶解する(工程2)。使用する有機溶剤は該分散体の高分子がポリエステル系であるためケトン系溶剤が好ましい。この溶剤は後で減圧蒸留で除去するので、できるだけ水と共沸する温度が低いものを選択することが好ましい。たとえばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどである。またこれらとトルエンなどの混合溶剤を用いてもかまわないがそのときは該分散体が十分溶解できる条件で混合比をきめるべきである。

【0022】次にこの溶液を該顔料分散体を水溶性もしくは水分散性の分散液にするための前述の樹脂溶液(B)と中和水希釈前に混合する(工程3)。このときの混合比は顔料に対してバインダーである樹脂分すなわち該顔料分散体からくる高分子の樹脂分とこの樹脂溶液からもたらされる樹脂分との合計が、実際塗布膜を形成したときの色の濃度、隠蔽性、膜強度を勘案して決められるべきである。ここで用いる該樹脂溶液(B)は水希釈しやすいように水と無限に混合できるアセトンあるいはアルコール系例えばメタノール、エタノール、あるいはイソプロピルアルコールなどの単独もしくは混合溶液か、あるいは水を含める程度これらの有機溶剤の含水溶剤が好ましい。

【0023】次に混合によって得られた着色液を中和する(工程3後段)。該樹脂に両性電解質樹脂を用いた場合は中和は特別の場合を除いて不要である。中和剤はアニオン系の樹脂の場合アンモニア、モノメチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、モルホリン等のアミン類が使用できる。カチオン系の中和剤は酢酸が適当である。好ましい系はアニオン系樹脂あるいは両性系樹脂である。以下アニオン系樹脂で中和・水希釈工程を説明する。

【0024】中和後の水希釈工程(工程4)は相転換の工程であるので、水は攪拌しながら最初少しずつ添加し相転換が進むに従って添加速度をあげて行く。その際、高速ホモジナイザー、インラインホモジナイザーを用いると効果的である。分散された液体を構成する微粒子は

水に溶けない有機溶剤を含む液滴であるので高いせん断力に遭遇すると粒子の融着を起こしやすいので注意を有する。また粒子の融着は含まれる微量の電解質の塩析効果により、先に顔料分散体を得る工程で説明したように粒子を凝集肥大化によっても引き起こされる。そのためここでも脱電解質のためのイオン交換が効果を発揮する。このイオン交換の工程は中和後であれば水で希釈する前でも後でも両方行っても効果をもたらす。どちらかといえば希釈前に行ったほうが微粒子を作りやすい。この方法は前述の顔料分散体の製造工程で説明したイオン交換工程に準じて行えばよいのである。

【0025】こうして得られた着色分散液を加温しながら減圧蒸留して含まれている有機溶剤を完全に除去すればよい(工程5前段)。このときの注意事項は泡消し攪拌の機械的配慮と、蒸発による中和剤の補充による系のpHの保持と濃縮工程であるので脱イオン水の補充である。得られた着色分散液はさらに瞬間的に系のpHが極端に下がり、分散安定性を損ねないように今度はカチオン交換(工程5後段)により中和剤であるアミンを限度まで除去すればよい。この工程で疎水性が付与され爪に対する付着性と肉持感などの物性が確保されるのである。

【0026】以下実施例等をあげて説明する。

#### 【実施例】合成例1

還流冷却器、滴下ロート、温度計、攪拌装置を備えた反応器に、メチルエチルケトン120g、イソホロンジイソシアネート180g、ポリカプロラクトンジオール360gを仕込み、内温を90℃に制御しながら、窒素雰囲気下で3時間反応させた。続いて、12gのメタクリル酸-2-ヒドロキシエチルを添加し、90℃で2時間反応を続けた。その後、20gのエタノールと0.1gのジブチルスズジラウレートを添加し、さらに2時間反応させ、次に冷却後270gのメチルエチルケトンで希釈した。このようにして、不揮発分60%の二重結合含有ウレタン樹脂を得た。次に、上記と同じ装置に、得られた二重結合含有ウレタン樹脂150gと100gのメチルエチルケトンを仕込み、沸点まで上昇した。一方、滴下ロートにスチレン60g、アクリル酸ブチル90g、アクリル酸60gを仕込んだ。さらに別の滴下ロートにアゾビスイソブチロニトリル12g、ノフマMSD(重合調整剤、日本油脂(株)製)5g、メチルエチルケトン150gを仕込んだ。沸点を保持したまま、滴下ロートより上記モノマー及びラジカル重合開始剤を別々に2時間かけて滴下した。このようにして得られた、アクリル-ウレタングラフト共重合体溶液(成分(B))は、固形分50.0%、粘度1.3PS、50.2mg-KOH/gであった。

水性高分子着色組成物

シリコン系消泡剤BYK-023 (BYK Chemie 社製)

イオン交換水

100重量部

0.05重量部

任意量

#### 【0027】実施例1

赤色202号を10.5重量%、エタノールを18.5重量%、イオン交換水を71.0重量%を配合したものを30分間よく攪拌し、顔料スラリーを作成した。これにOH型に活性化したイオン交換樹脂SA-20Aをよく脱イオン水で洗浄し水を切ったもの10重量%と同じくH型に活性化されたイオン交換樹脂WK-10をよく脱イオン水で洗浄し該イオン交換樹脂の微粉を取り除いたものを10重量%加え30分間静かに攪拌した。粗い金網でイオン交換樹脂だけを除去し、ついで、ブロード布で分別し濃度を20%になるように調節し顔料ペースト(工程1の被処理混合物)をえた。上記ペーストを60重量%、軟化温度110℃、重量平均分子量約9000のポリエステル樹脂40重量%とを混練機に投入した。工程は20分で90℃に、後10分で95℃に昇温した。加熱を継続しながら徐々に減圧し、水及び溶剤を蒸留除去した。最終到達温度は120℃、圧力250mmHg、所要時間は90分であった。ついで常圧に戻し、冷却後、ブロック状の顔料分散体(成分(A))を得た。

【0028】ビーカーで該顔料分散体80gをメチルエチルケトン50gに溶解し、合成例1で得られた樹脂溶液((B)成分)360gを添加し、ディスパーで3時間攪拌した(工程3前段)。レーザー光散乱法(日機装(株)製Microtrac)により測定した平均粒子径は0.1μmであった。これをビーカーに全量仕込み、室温で攪拌しながら、28%アンモニア水36.5gを徐々に滴下し、中和操作を行った(工程3後段)。ついで、OH型に活性化したアニオン交換樹脂SA-20A(三菱化学製)10gをイオン交換水で洗浄し、水をよく切ったものを加え静かに30分間攪拌した。これを粗い金網でイオン交換樹脂だけを除去し、全量フラスコに投入した。室温で攪拌しながら続いて230gのイオン交換水を徐々に滴下し、転相を起こさせた(工程4)。

【0029】攪拌を続けながら、減圧下にて有機溶剤を蒸留回収した。この時pHを時々監視し、さらに脱イオン水を補足しながら行った。そして固形分33.3%の水性高分子着色組成物を得た(工程5)。該水性高分子着色組成物100gとOH型に活性化したアニオン交換樹脂SA-20A(三菱化学製)10gをイオン交換水で洗浄し、水をよく切ったものをともにビーカーに加え、静かに30分間攪拌した。イオン交換樹脂をガーゼで取り除き、イオン性不純物を除去した水性高分子着色組成物を得た(工程6)。上記水性高分子着色剤を用いた水性ネイル処方下記のとおりである。

## 【0030】実施例2

ビーカーに実施例1の顔料分散体100gと、スチレン-アクリル酸共重合体(ジョンソン製、ジョンクリル68、酸価150mg KOH/g、重量平均分子量Mw=800)を60g、及び酢酸エチル120gを添加し、ディスペーで3時間攪拌した(工程2及び3前段)。実施例1と同じ方法で測定した平均粒子径は0.1μmであった。これをフラスコに全量仕込み、室温で攪拌しながら、28%アンモニア水10gを徐々に滴下し、中和操作を行った(工程3後段)。続いて250gのイオン交換水を徐々に滴下し、転相を起こさせた。攪拌を続けながら、減圧下に有機溶剤を回収し、固形分38.1%の水性高分子着色組成物を得た(工程4~6)。上記水性高分子着色組成物17.4重量%、水性ポリマーエマルジョン(大成化工製SE-1690E、固形分40%)を58.3重量%とし、他の添加剤は、実施例1と同じにして水性ネイルを製造した。

## 【0031】実施例3

顔料に黄色4号を用い、実施例1の手法に準じて混練し、ブロック状の顔料分散体を得た(工程1)。この該顔料分散体を用いて、実施例1の製法で、中和、相転換し、固形分28.7%の水性高分子着色組成物を得た(工程2~6)。上記水性高分子着色組成物を13.9重量%、水性ポリマーエマルジョンを66.3重量%とし、他の添加剤は実施例1と同じにして水性ネイルを製造した。

## 【0032】比較例1

ニトロセルロース樹脂(NC、RS 1/4(FQ綿))45重量%、赤色202号45重量%をオープン型ニーダーで5分間、混合した後、可塑剤(フタル酸ジブチル)を10重量%加えて、15分間混練を続けてブロック状のコンパウンドを得た。このコンパウンドを二本ロール(井上製作所)に供給し、13.6重量%の酢酸ブチルを添加して、流動性を付与してシート状に成形した後、得られたシートを折りたたみ再度シートにする作業を50回繰り返した。得られたシートをベレタイザーで3mm角のチップにカッティングし、顔料分散体を得た。この該顔料分散体を用いて、実施例1の製法で、中和、相転換し、固形分28.7%の水性高分子着色組成物を得た。該水性高分子着色組成物を13.5重量%、水性ポリマーエマルジョンを65.3重量%とし、他の添加剤は実施例1と同じにして水性ネイルを製造した。

## 【0033】比較例2

実施例1の製法で、全てのイオン交換を行わない工程で得られた水性高分子着色組成物を13.5重量%、水性ポリマーエマルジョンを65.3重量%とし、成膜助剤としてジエチレングリコールジエチルエーテル6.0%、可塑剤としてクエン酸アセチルトリブチル2.5%を添加し、他の添加剤は実施例1と同じにして水性ネ

イルを製造した。

## 【0034】比較例3

スチレン-アクリル樹脂(ハイロスH-2190)を固形分30%に調整した水溶液70重量%に、黄色4号を9重量%、イオン交換水を21重量%を混合しディスペーで30分間攪拌した。この混合液160ml、同容積のガラスビーズ(1mmφ)をサンドグラインダー(アイメックス製)に仕込み、回転数1600rpmの条件下で1時間分散し、固形分30.0%の顔料分散体を得た。該分散体を11.1重量%、水性ポリマーエマルジョンを66.7重量%として、他の添加剤は実施例1と同じにして水性ネイルを製造した。

【0035】実施例及び比較例で得られた水系美爪料について、以下の評価方法により、光沢、乾燥性、密着性、耐水性、等を調べた。

## (1) 光沢

温度25℃、相対湿度60%の条件下で、爪に塗布し乾燥させ、4時間後の塗膜を目視により評価した。評価は以下の3段階評価とした。

○…良好

△…普通

×…不良

## 【0036】(2) 色の再現性

温度25℃、相対湿度60%の条件下で、爪に塗布し乾燥させ、4時間後の塗膜で、顔料本来の持っている色の再現されている度合いを、目視により評価した。評価は以下の3段階評価とした。

◎…良好

○…普通

×…不良

## 【0037】(3) 乾燥性

温度25℃、相対湿度60%の条件下で、爪に塗布し乾燥させ、その表面を指触することにより乾燥状態を見た。評価は以下の3段階評価とした。

◎…乾燥まで2分以上~3分未満

○…乾燥まで3分~4分未満

×…乾燥まで4分以上

## 【0038】(4) 皮膜硬度

温度25℃、相対湿度60%の条件下で、ガラス板にアプリケーションで塗布し乾燥させ、4時間後の塗膜の鉛筆硬度測定した。

## 【0039】(5) 密着性

温度25℃、相対湿度60%の条件下で、ガラス板にアプリケーションで塗布し乾燥させ、4時間後の塗膜を、10×10の基盤目にわけ、セロハンテープを貼り、はがしたときの剥離した状態により評価した。評価は以下の2段階評価とした。

○…剥離なし

×…剥離あり

## 【0040】(6) 顔料の耐水性

温度25℃、相対湿度60%の条件下で、爪に塗布し乾燥させ、4時間後の塗膜を通常のリムーバーで除去し、顔料の溶出分による爪への汚染状態を目視により評価した。評価は以下の2段階評価とした。

○…汚染なし。

×…汚染あり。

【0041】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
光沢	○	○	○	△	○	△
色の再現性	○	○	○	×	×	×
乾燥性	○	○	○	○	×	○
皮膜硬度	HB	HB	HB	HB	2B	B
密着性	○	○	○	○	○	×
顔料の耐水性	○	○	○	×	○	×

【0042】表1より明らかなように、本発明による水系美爪料は、光沢、乾燥性、皮膜硬度、密着性に優れ、耐水性の悪い顔料も、本発明の水性高分子着色剤とすることで、顔料自体の耐水性を向上することができる。さらにイオン性不純物の量を抑制することによって、人体への安全性に優れた効果を有するものである。

【0043】

【発明の効果】本発明は、光沢、被膜硬度、密着性が有

機溶剤型美爪料に遜色のないものであり、従来の水系美爪料よりも優れ、水に接触することで溶出、あるいは変色する顔料の、その原因である構造変化を抑えることができる。しかも有機溶剤を全く使用していないことから引火性、爪への悪影響、臭気がない等の効果を有し、さらにイオン性不純物の量を抑制することによって、人体への安全性に優れた効果を有するものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C083 AB032 AB051 AB052 AC102  
AC792 AC852 AD022 AD091  
AD092 AD152 BB26 CC28  
EE01 EE07 EE09 FF04